

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

## 聚偏二氟乙烯改質與特殊結構薄膜

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2218-E-032-005-

執行期間：93 年 08 月 01 日至 94 年 07 月 31 日

執行單位：淡江大學化學工程與材料工程學系

計畫主持人：林達鎔

計畫參與人員：林俊良，陳建仰，李威儒

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 10 月 31 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 ☐ 成果報告 ☐  
期中進度報告

聚偏二氟乙烯改質與特殊結構薄膜

計畫類別：☒ 個別型計畫 ☐ 整合型計畫

計畫編號：NSC 93-2218-E-032-005-

執行期間：93 年 08 月 01 日至 94 年 07 月 31 日

計畫主持人：林達鎔

共同主持人：

計畫參與人員：林俊良，陳建仰，李威儒

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)：☒ 精簡報告 ☐ 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

☐ 赴國外出差或研習心得報告一份

☐ 赴大陸地區出差或研習心得報告一份

☐ 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

☐ 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

☐ 涉及專利或其他智慧財產權，☐ 一年 ☐ 二年後可公開查詢

執行單位：淡江大學化材系

中 華 民 國 94 年 10 月 31 日

## 摘要

聚偏二氟乙烯 (PVDF) / 聚甲基丙醯酸甲酯 (PMMA) 為相容性極高，而且一般在融態時，被視為是互溶的高分子。本研究即利用這兩種成分高分子在溶解性質上的差異，運用溶劑分離其中一相，研發出一個新的製膜程序。首先，以乾式成膜程序，配製緻密形態的薄膜。針對不同高分子比例的摻合製膜液所得到的緻密薄膜，探討其熱性質與相行為。次者，將前述所得已達奈米級分相之聚摻合複合膜，以溶劑移去 PMMA 相，已形成多孔型的 PVDF 高分子薄膜。針對不同高分子比例的緻密薄膜，探討溶劑移除 PMMA 的效率；並對其所製成的多孔型聚偏二氟乙烯薄膜，形態結構及熱行為加以分析。由實驗結果得知，其玻璃轉移溫度有很大的互相靠近的偏移。但是，在某些混合比例，仍可觀測出兩個玻璃轉移溫度，表示整體組成可能是部份為相容，部分為互溶的情形。由 SEM 觀測得知，以此法製備的多孔型薄膜結構為表面均勻的多孔結構，孔隙大小為 20-100nm 左右；截面結構孔隙大小約為 50-300nm 左右。

## Abstract:

Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) / Poly(methyl methacrylate) (PMMA) are two compatible polymers, and are miscible in melt state. This research work concentrates on the preparation of dense thin film from PVDF/PMMA solution blends by drying method. The porous PVDF membranes were afterwards obtained by extracting PMMA out of the films. Physical properties and phase morphology were investigated by using modulated DSC, XRD and FESEM.

The glass transition of PVDF and PMMA merges into one, which reflects the fact that two polymers are essentially miscible, or just very comparable since the Tg of PVDF is not very detectable by DSC. The size of connected pores observed from SEM micrographs fell in the range of about 20 ~100 nm at the surface and about 50 ~300 nm at the cross-section. The results prove the new technique and the feasibility of the preparation of nano-scale porous membranes.

## 研究動機

聚偏二氟乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯摻合研究始於1960年代【1, 2】，分析相關性質如 dynamic mechanical【3, 4】，calorimetric【5~8】，dielectric【9】，X-ray【10】，microscopic【11, 12】，NMR【13】及FTIR【14, 15】皆顯示聚偏二氟乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯熔融摻合為互溶 (completely miscible) 且在溫度為330°C時存在低臨界溶液溫度行為 (lower critical solution temperature (LCST) behavior)【16】。

利用聚偏二氟乙烯具有耐溫、耐腐蝕與耐溶劑性，因此，常被使用於製備為分離膜的材料，本研究的目的是製備具奈米級孔洞的聚偏二氟乙烯薄膜，其製備的方式以摻混相容性佳的高分子—聚甲基丙烯酸甲酯，先製備成複合薄膜，再以溶劑將聚甲基丙烯酸甲酯移除，製備多孔型的聚偏二氟乙烯薄膜。在本研究探討了製備不同成分比例的摻混系統與乾膜溫度，共連續相的摻合體相形態的存在性，與製備摻合薄膜的控制條件，並發展製備奈米級孔隙形態的結構。

## 實驗方式

### 藥品

聚偏二氟乙烯 (poly(vinylidene fluoride), PVDF) 型號：KYNAR FLEX® 2750

聚甲基丙烯酸甲酯 (poly(methyl methacrylate), PMMA), 型號：Acryrex® CM-211

1-甲基-2-吡啶酮 (1-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 來源：Fluka ≥99.9%

甲苯 (toluene) 來源：Fisher Chemical ≥99.9%

## 實驗流程

本研究嘗試以先行製作一摻混的緻密薄膜 (blend film)，流程如圖 1，之後移去其中一

高分子相流程如圖 2，形成多孔型的薄膜（porous membrane）【17】。本研究以高分子摻合方式摻合與聚偏二氟乙烯相容性佳的高分子—聚甲基丙烯酸甲酯【1, 2】，製作複合薄膜，利用聚甲基丙烯酸甲酯摻合在聚偏二氟乙烯中會形成連續相。經過適當溶劑移去聚甲基丙烯酸甲酯，可形成多孔形薄膜，且孔洞大小可達到奈米層級之孔洞。

## 結果與討論

### PVDF/PMMA 相容性

由圖 3 可知，隨著 PVDF 的比例增加，玻璃轉移溫度下降，由於 PVDF 的玻璃轉化溫度（出現範圍-20°C~40°C）與 PMMA 的側基團(ester side group)（出現範圍-50°C~50°C）熱運動的溫度範圍重疊，PVDF 的玻璃轉化溫度可能會因此被遮蔽住。在 PVDF 含量較少的情況時(10~50%)，DMA 圖譜顯示 PVDF 的  $\tan \delta$  從-30°C 開始，在範圍-30°C~50°C 有一個小峰，除非把圖形局部放大，否則不易觀測。這非常微弱的訊號應該是 PMMA 側鏈所造成的  $\beta$ -transition 與 PVDF 的玻璃轉化溫度重疊的部份。PVDF 含量較高時，可以明顯觀測到一個玻璃轉化溫度，隨著 PMMA 的含量增加，玻璃轉化溫度的變化範圍在 20°C~70°C 之間，推測為完全互溶，或者是相容性極佳的現象。然而，雖然 PMMA 為非結晶性，並不表示整個薄膜為完全的非結晶。此點將在 XRD 的分析中加以探討。

### PMMA 移除效率

PMMA 在膜中的殘留率及 PMMA 移除效率分別以秤重及 FTIR 定量之，如表 1 所示。複合膜中 PVDF 含量越高，PMMA 移除效率越低。這表示 PMMA 與 PVDF 互溶(或非常相容)，的部分並不是完整的連續相，會使得 PMMA 無法百分之一百從摻混的形態中移除。另外我們發現，PMMA 殘留的比率幾乎一致。

### 薄膜結構

#### WAXRD

##### 摻合複合薄膜

由 WAXD 可以發現摻合體在不同摻合比例下，摻合體的結晶型態。圖 4 為乾膜溫度為 80°C 不同摻合比例下乾膜的 X 光繞射圖譜。摻合體在摻合比例為 PVDF : PMMA = 80:20 時，PMMA 就明顯影響 PVDF 結晶的現象，將原本的結晶繞射峰變得寬廣；整體趨勢看來，PVDF 的結晶峰隨著 PVDF 的含量減少，變得越模糊。比例為 PVDF : PMMA = 40:60 時，甚至就完全觀測不到 PVDF 的結晶繞射峰。因此，增加 PMMA 摻混比例，PMMA 就會牽制 PVDF 結晶的現象。另外，不同的乾膜溫度也會導致 PVDF 的結晶度不同。結晶度越大的摻合系統，受 PMMA 影響的程度越小，此現象與 DSC 觀測到的結果趨勢一致。

### 溶劑萃取後的多孔型薄膜

由圖 5 可知，在比例為 PVDF:PMMA=100:00 時，X 光繞射圖譜與原複合膜的一致，證實使用 50°C 甲苯萃取 24 小時的程序(50°C)對 PVDF 並不能造成結晶結構形態與結晶程度的改變。當 PVDF:PMMA= 80:20，雖然 PMMA 含量並不多，而且溶劑萃取後結晶形態與純 PVDF 的一樣，然而溶劑萃取前後，結晶程度以已有明顯的差異。至於其他含較高 PMMA 比例的樣品，隨著 PMMA 含量增加，溶劑萃取後，屬於無晶型的 PMMA 已經移除，PMMA 的繞射峰也消失不見。因此造成大部分 PVDF 開始沒有受到之前 PMMA 存在時的限制，使得 PVDF 產生重新結晶的現象。其結晶形態參考文獻的資料如表 2，結構為  $2\theta = 18.4^\circ$ 、 $20.1^\circ$  及  $26.7^\circ$  的  $\alpha$  型態，推測  $26.7^\circ$  為原部分 PVDF 在製程中形成的小結晶。

### SEM

高分子比例為 PVDF:PMMA=20:80 複合膜截面的 SEM 圖片中(Figure 6)，(a)為放大倍率 5000 倍的結構，結構現象類似一般塊材，平整卻又留著截斷時造成的部分斷層；但若是放大倍率到 30,000 倍，除了斷層現象，我們發現如孔洞般的網狀結構，推測原因為複合膜中 PVDF 較 PMMA 柔軟，經截斷造成拉扯出的突起，網狀結構分布範圍在 100nm 以下，且判斷 PVDF 厚度小於 10nm。

經過溶劑移除後其薄膜由緻密變成多孔型(如圖 7-8)，由顯微圖像得知，不同的摻合比例的複合膜，其上下表面的多孔結構的孔徑大小分布，大約在 100nm 以下。

## 熱分析

下不同高分子比例摻合複合膜經由 50°C 甲苯萃取 24 小時後，所製成的多孔型薄膜之 DSC 熱行為分析數據如表 3。由前述可知，膜材經 50°C 甲苯萃取製程後，PVDF 與 PMMA 其殘留含量趨於定值（在薄膜中約殘留 10% PMMA）。由分析結果可知，隨著 PMMA 的移去，PVDF 明顯因此而產生結晶。

由於無結晶區的 PMMA 已經移去大部分，留下大部分變為有結晶的 PVDF 的結構形態。另外，由於 PVDF 玻璃轉移溫度本身就不容易明顯偵測到，因此縱使以 MDSC 觀測此多孔薄膜，其玻璃轉移溫度並不易觀測（如圖 9）。

藉由 DMA 的較高靈明度，則可大略的偵測到玻璃轉移溫度。表 4 的數據，為同一乾膜溫度，不同高分子比例的緻密薄膜，經由移除大部分的 PMMA 後之玻璃轉移溫度。前述溶劑萃取後，PVDF 與 PMMA 在比例大約都一樣是 90/10。其玻璃轉移溫度，與組成為 90/10 未經溶劑萃取的緻密薄膜幾乎一致。

## 結論

將已達奈米級分相之聚摻合複合膜，以溶劑移去 PMMA 相，製作多孔型的 PVDF 高分子薄膜。其中，由重量分析及 FTIR 定量，我們可知此製程無法百分之一百完全移除原來複合膜材中的 PMMA；且其殘留含量約為定值。由於薄膜的成分組成已經改變，玻璃轉換溫度與熔點和原複合膜材熱性質完全不同。由 SEM 觀測得知，以此法製備的薄膜結構為的多孔結構，孔徑大小可至 50nm 左右，證實利用利用此法製作的多孔性薄膜之可行性。然而，其均勻性尚待進一步改善。藉由 WAXD 量測，得知薄膜中重新結晶出來的 PVDF 結晶大致為  $\alpha$  型式。此研究已經成功發展出新的製程，製作出多孔形複合膜材，且具有奈米級的孔係。

## 參考文獻

1. Schmitt, J. M., U. S. Patent 3,459,834 (1969).
2. Koblitz, F. F., Petrella, R. G., Dukert, A. A., Christofas, A., U.S. Patent 3,253,060(1966).
3. Paul, D. R.; Altamirano, J. O. Adv. Chem. Ser. 1975, 142,371.
4. Mijovic, J.; Han, C. D.; Luo, H. Polym. Eng. Sci. 1982, 22,234.
5. Wang, T. T.; Nishi, T. Macromolecules 1977, 10, 421.
6. Wendorff, J. J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1980, 18, 439
7. Noland, J. S.; Hsu, N. N.-C.; Saxon, R.; Schmitt, J. M. Adv.Chem. Ser. 1971, 99, 15m.
8. Hourston, D. J.; Hughes, I. D. Polymer 1977, 18, 1175.
9. Hahn, B.; Wendorff, J.; Yoon, D. Y. Macromolecules 1985,18, 718.
10. Morra, B. S.; Stein, R. S. Polym. Eng. Sci. 1984, 24, 311.
11. Saito, H.; Fujita, Y.; Inoue, T. Polym. J. 1987, 19, 405.
12. Douglass, D. C.; McBrierty, V. J. Macromolecules 1978, 11,766.
13. Coleman, M. M.; Zarian, J.; Varnell, D. F.; Painter, P. C. J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1977, 15, 745.

14. Coleman, M. M.; Zarian, J.; Varnell, D. F.; Painter, P. C. J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1977, 15, 745.
15. Roerdink, E.; Challa, G. Polymer 1980, 21, 509.m
16. Mijovic, J.; Sy, Jo-Wing; Kwei, T.K. Macromolecules 1997,30, 3042.
17. R.E. Kesting, Polymer solution, Synthetic Polymeric Membranes, A Structural Perspective, Wiley, New York, 1985.

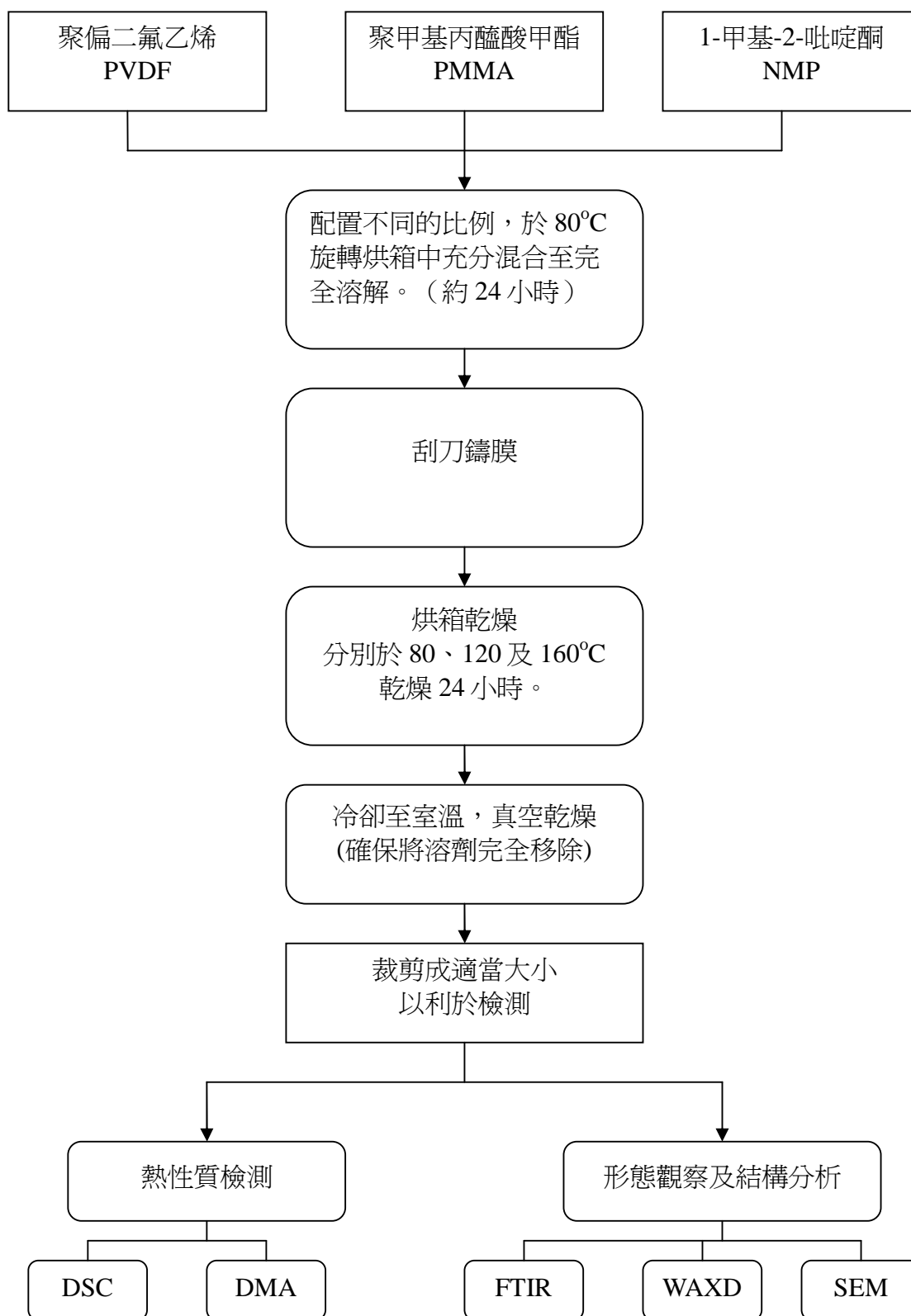


Figure 1 PVDF/PMMA 溶液摻合 (Preparation of PVDF/PMMA blends.)

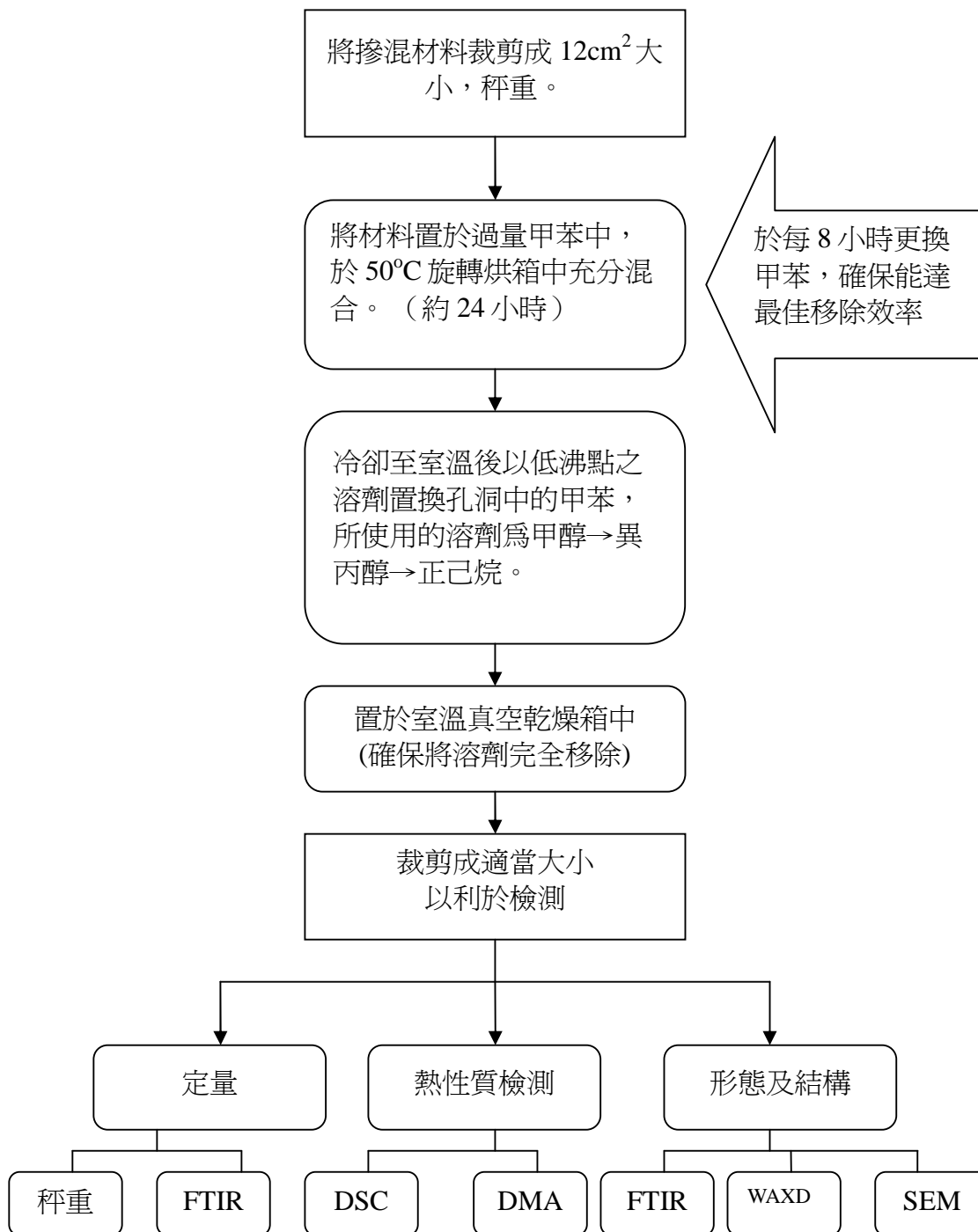


Figure 2 多孔型薄膜製備（Porous membrane preparation.）



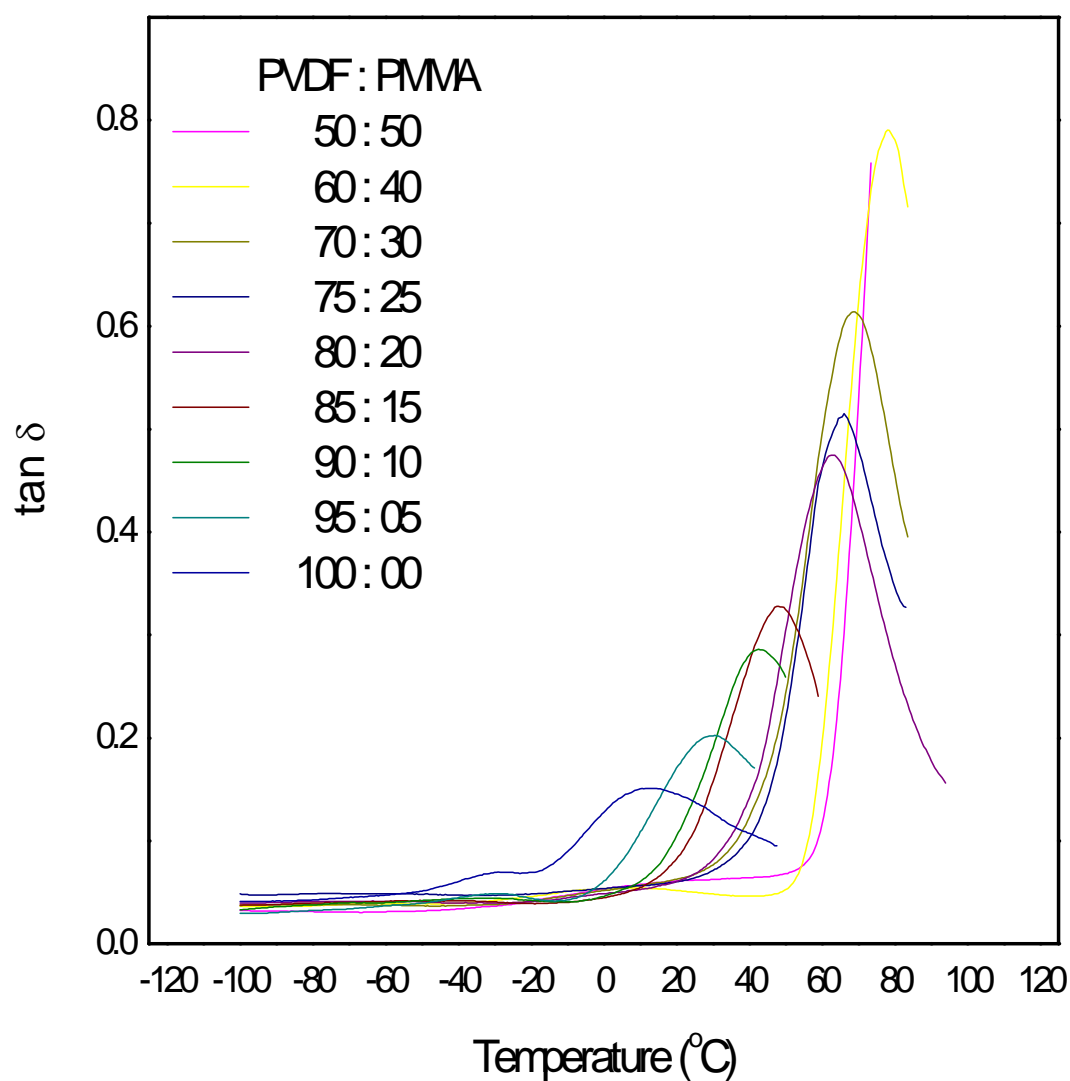


Figure 3. Dynamic-mechanical spectra for polymer blends obtained from different composition with  $T_{\text{drying}}=80^{\circ}\text{C}$ . Tan delta vs. T.

Table 1 The percentage of PMMA etched out and the weights of residual PMMA in membranes (the etched structure)

$T_{\text{drying}}$	Film PVDF loading (%)	PMMA etched out (%)	PMMA residue in membrane	
			Gravimetric (%)	FTIR (%)
80	20	95.53	15.13	11.481
	40	92.29	10.36	10.526
	50	86.87	11.61	10.846
	60	74.22	14.66	10.965
	80	57.98	9.50	12.739
120	20	95.66	14.78	11.876
	40	90.59	12.34	10.616

	50	87.53	11.08	9.149
	60	77.63	12.92	10.537
	80	26.53	15.52	13.532
160	20	93.15	20.46	11.655
	40	88.29	14.39	10.060
	50	85.05	13.00	10.277
	60	75.44	14.04	12.255
	80	25.68	15.66	16.667

- PMMA 移除效率 (PMMA etched out)  
 定義：
$$\frac{\text{理論上殘留的PMMA(原複合膜重 - 經萃取後的薄膜重)}}{\text{複合膜中PMMA的含量}} \times 100$$
- 薄膜中 PMMA 的含量 (PMMA residue in membrane)  
 定義：
$$\frac{\text{理論上殘留的PMMA(原複合膜重 - 經萃取後的薄膜重)}}{\text{經萃取後的薄膜重}} \times 100$$
- FTIR 的定量分析根據比耳定律 (Beer's law)。在此我們使用的是基線法 (base-line method) 【33】，所使用的特性峰分別為 PVDF 的亞甲基  $880\text{cm}^{-1}$ ；PMMA 的羰基  $1725\text{cm}^{-1}$  【34, 35】。製作已知成分比之樣品(精秤至小數點第三位)，製作檢量線。

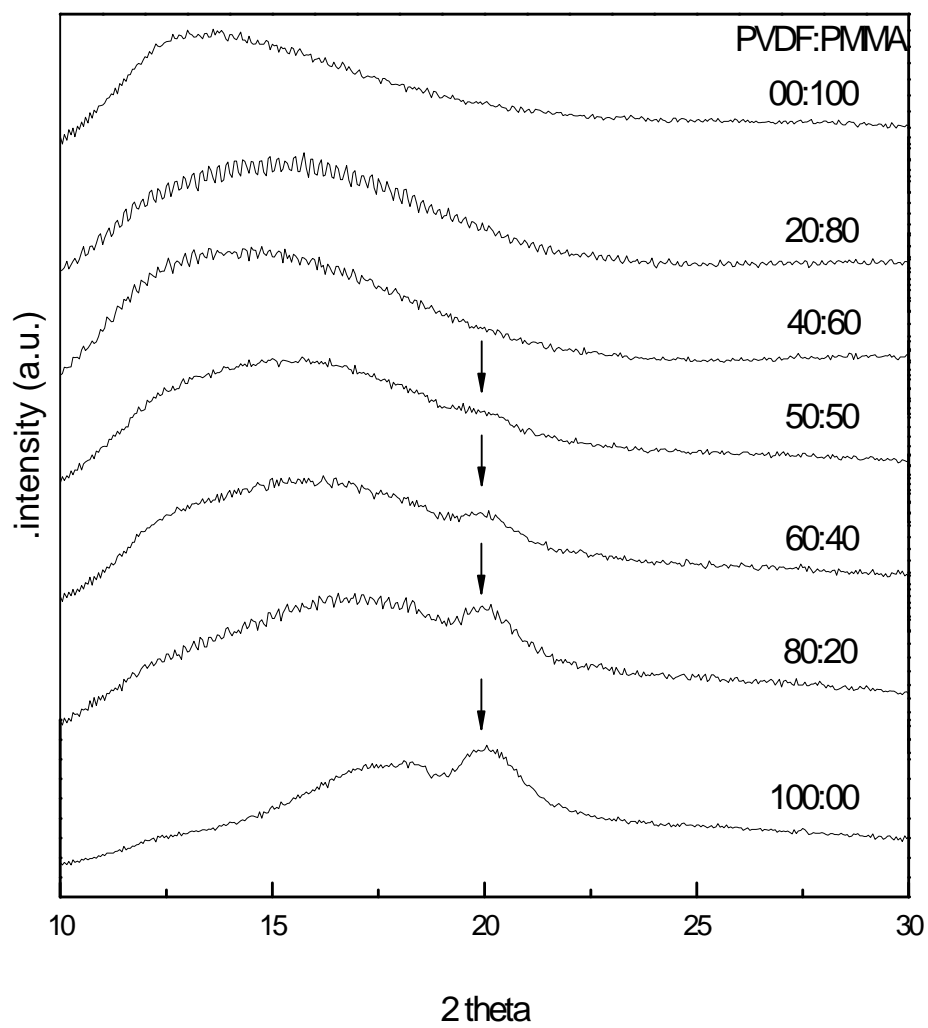


Figure 4 . X-ray diffractogram of PVDF/PMMA blends obtained from  $T_{\text{drying}}=80^{\circ}\text{C}$

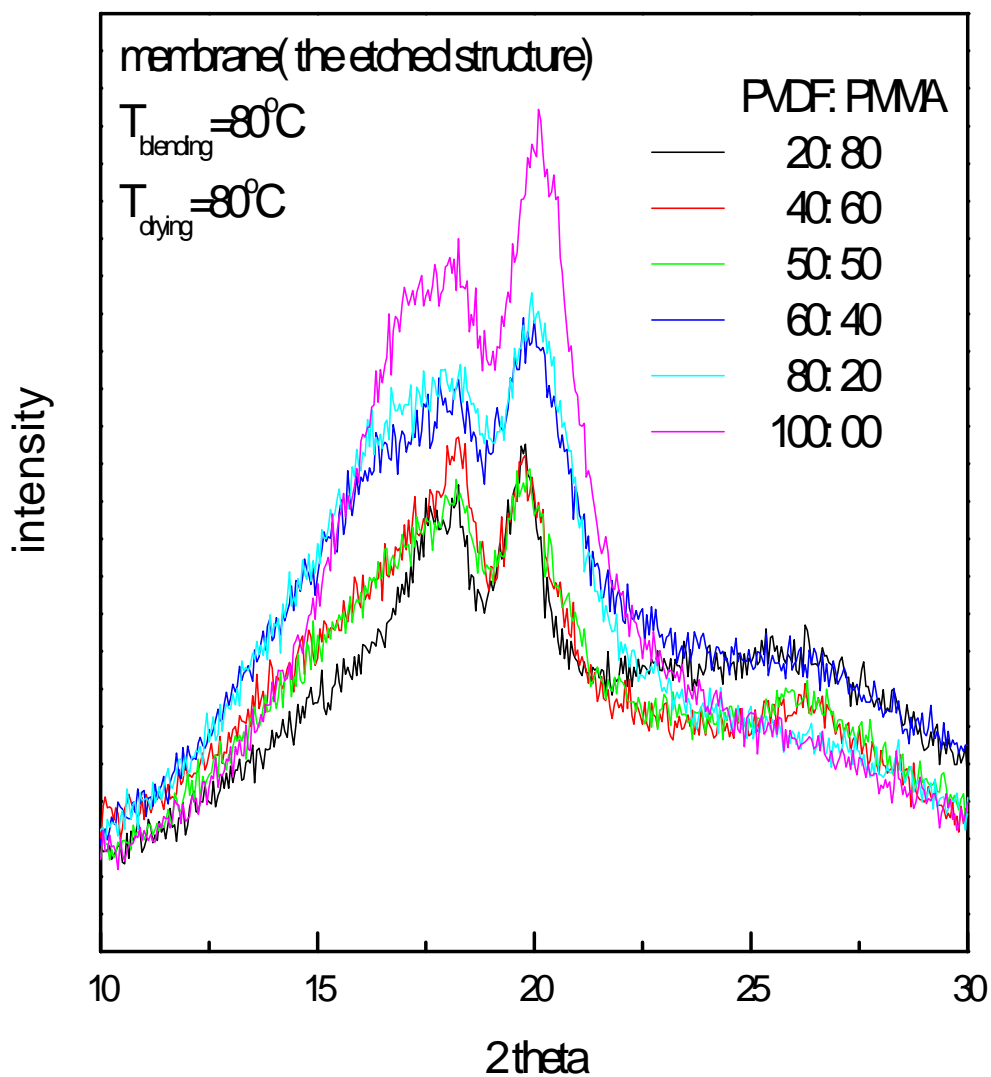
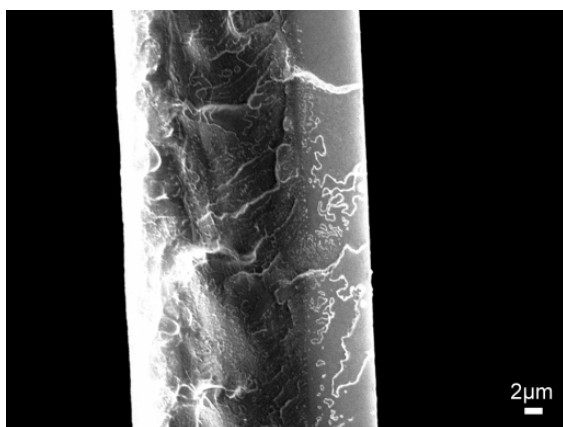


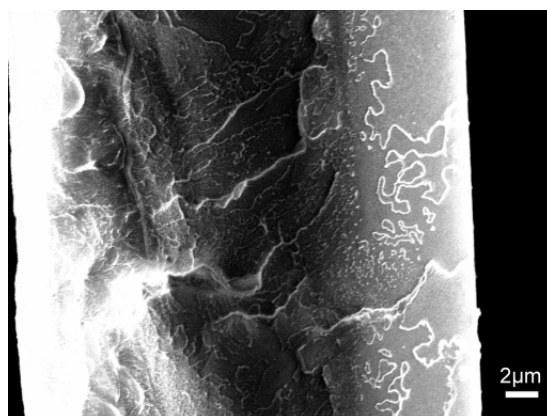
Figure 5 . X-ray diffractogram of membranes ( the etched sturcture ) (  $T_{\text{drying}}=80^{\circ}\text{C}$  ) .

Table 2. 2 theta with Crystalline Phases of pure PVDF

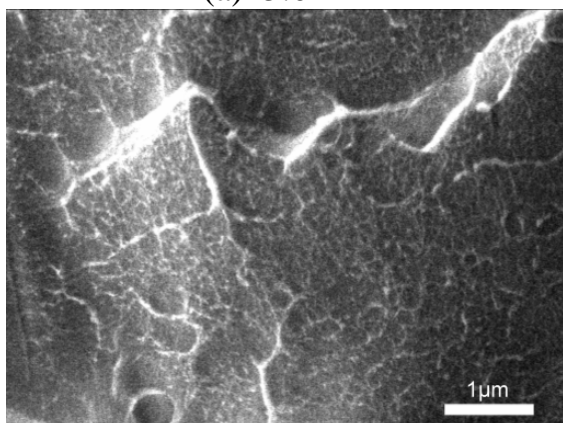
Crystalline Phases		2 theta		
$\alpha$	18.4	20.1 、 21.22	26.7	
$\beta$		20.6 、 20.8	27.58	35.02
$\gamma$		$\alpha$ 與 $\beta$ 的混合型態		



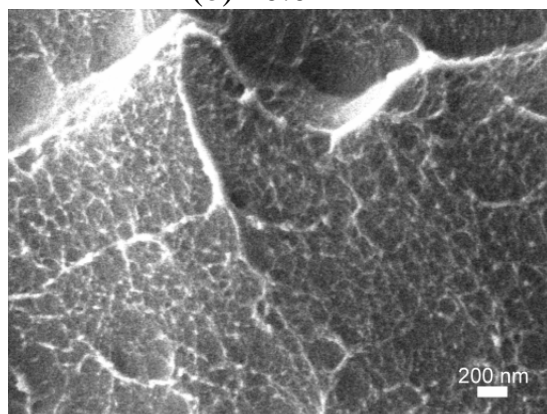
(a) 5.0K X



(b) 10.0K X

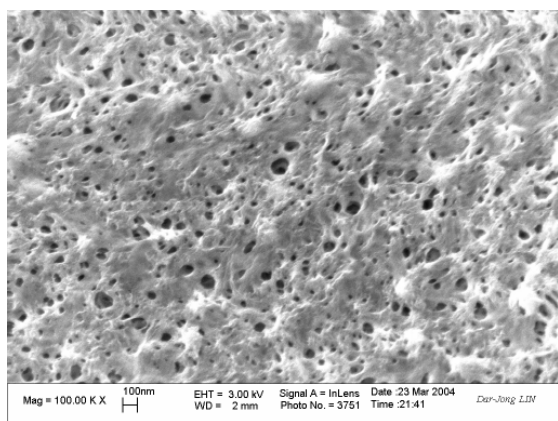


(c) 30.0K X

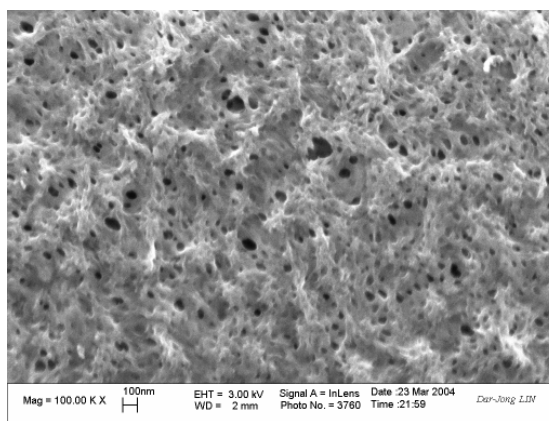


(d) 50.0K X

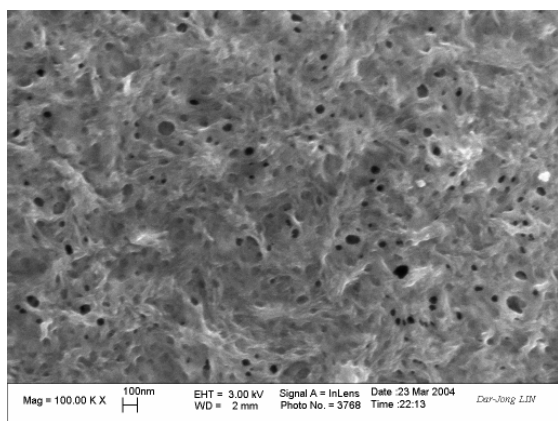
Figure 6 . SEM photomicrographs of blend film. ( PVDF/PMMA = 20/80 ) (a) cross section;  
(b)(c)(d) high magnification of (a).



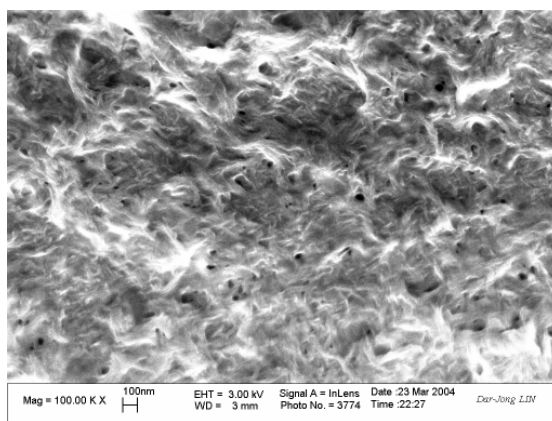
20/80



40/60

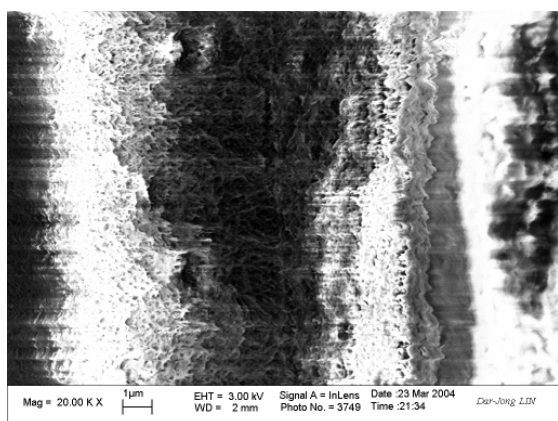


50/50

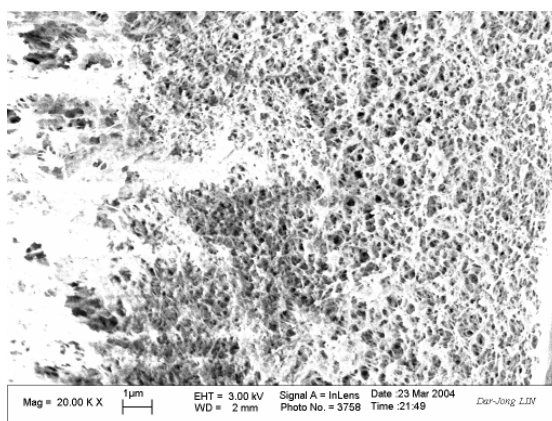


60/40

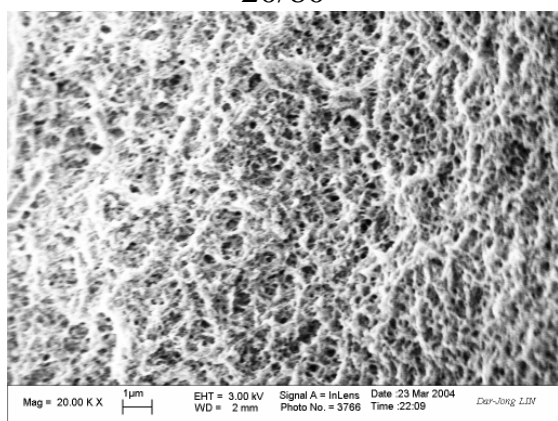
Figure 7. SEM photomicrographs of the top surface of membrane (the etched structure). (PVDF/PMMA blend from  $T_{\text{drying}} = 80^{\circ}\text{C}$ )



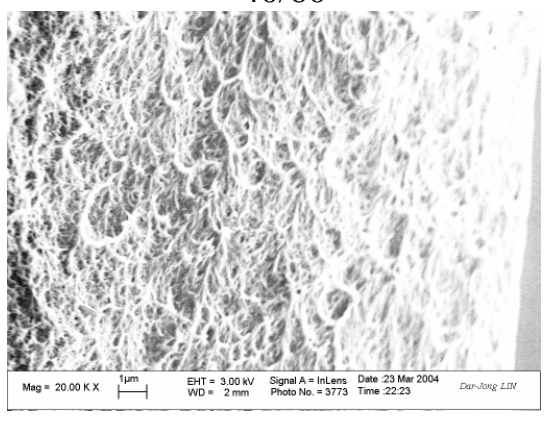
20/80



40/60



50/50



60/40

Figure 8. SEM photomicrographs of the cross section of membrane (the etched structure). (PVDF/PMMA blend from  $T_{\text{drying}} = 80^{\circ}\text{C}$ )

Table 3. DSC melting temperature (  $T_m$  ) and enthalpies (  $\Delta H$  ) of membrane obtained from PVDF/PMMA blend at  $T_{\text{drying}} = 80^\circ\text{C}$ . ( heating rate  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  )

PMMA (WF)	PVDF (WF)	PVDF residue	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_{\text{membrane}}$ J/g	$\Delta H_{\text{PVDF}}$ J/g	$X_c$ %	run
0.4	0.6	0.89035	135.14	22.73	25.529	24.31	I
			130.66	13.96	15.679	14.93	II
0.5	0.5	0.89154	135.48	27.91	31.305	29.81	I
			130.5	16.77	18.810	17.91	II
0.6	0.4	0.89474	129.86	26.05	29.115	27.73	I
			132.23	17.91	20.017	19.06	II
0.8	0.2	0.88519	129.07	24.91	28.141	26.80	I
			131.24	16.46	18.595	17.71	II

PVDF residue : PVDF residue in membrane.(wt%)

$\Delta H_{\text{membrane}}$  : heat of fusion of the membrane ( the etched structure ) .

$\Delta H_{\text{PVDF}}$  : heat of fusion of PVDF in the blends.

$\Delta H_{\text{PVDF}} = [\Delta H_{\text{membrane}} / \text{PVDF weight fraction}]$

$X_c$  : degree of crystallinity

$X_c = [\Delta H_{\text{PVDF}} / \Delta H^*] \times 100$

Table 4 . DMA glass transition temperature (  $T_g$  ) of membrane (the etched structure) obtained from the PVDF/PMMA blend.

PMMA WF	PVDF WF	$T_g$ observed according to Loss modulus ( $^{\circ}\text{C}$ )		
		$T_{\text{drying}}(^{\circ}\text{C})$		
		80	120	160
0	1	2.55	0.52	3.36
0.2	0.8	35.42	25	38.53
0.4	0.6	57.68	53.3	65.86
0.5	0.5	57.92	54.94	61.99
0.6	0.4	57.02	53.3	60.17

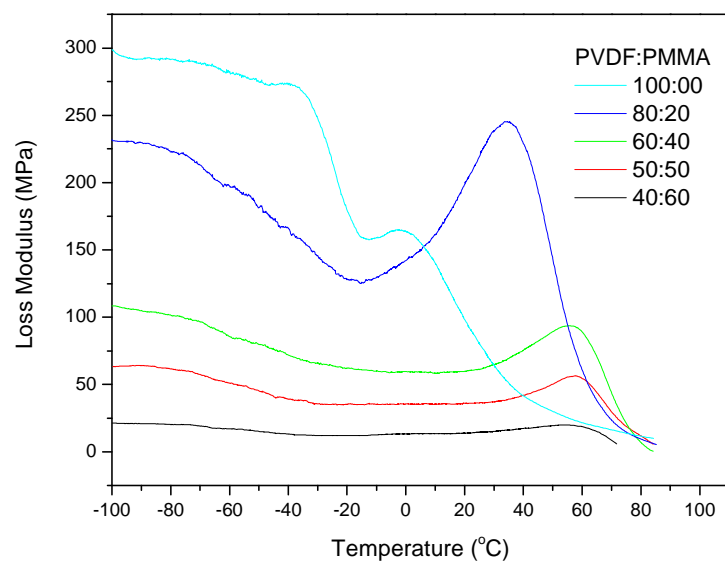


Figure 9 . Dynamic-mechanical spectra for membrane obtained from obtained from different composition with  $T_{\text{drying}}=80^{\circ}\text{C}$ . Loss Modulus vs. T.